

Bibliographic Information**Fire-resistant polymer compositions with balanced moldability and chemical, heat, and impact resistance.**

Koyama, Hiroshi; Mogami, Kenji; Asada, Masahiro. (Kanegafuchi Chemical Ind, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1996), 9 pp. CODEN: JKXXAF JP 08073692 A2 19960319 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 94-242055 19940908. CAN 125:35084 AN 1996:387815 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 08073692	A2	19960319	JP 1994-242055	19940908

Priority Application Information

JP 1994-242055	19940908
----------------	----------

Abstract

Title compns. comprise (A) polycarbonates having viscosity-av. mol. wt. (Mv) 16,000-29,000, (B) poly(alkylene terephthalates), (C) copolymers composed of rubbers and ≥ 1 arom. vinyl monomers, vinyl cyanide monomers, (meth)acrylic acids, (meth)acrylate esters, and/or maleimide monomers, (D) org. P-based fireproofing agents, and (E) fluoro polymers at a ratio of A/B (75/25)-(90/10) and their content of A + B 100, C 1-10, D 2-10, and E 0.05-2 parts. Thus, bisphenol A polycarbonate (Mv 22,000) 82.5, PET 17.5, a 30:70 Me methacrylate-butadiene copolymer 5, ADK Stab PFR [resorcinol bis(diphenyl) phosphate] 4.5, PTFE 0.8, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite 0.5, and tetrakis-methylene-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamatomethane 0.2 part were melt kneaded, pelletized, and injection molded to give a test piece showing Izod impact strength 47 kg-cm/cm, UL-94 fire resistance rating V-0, heat distortion temp. 102°, and good fluidity, oil resistance, and mold releasability.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73692

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K Y			
67/02	L P B			
	L P E			
69/00	L P N			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-242055

(22)出願日 平成6年(1994)9月8日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 小山 央

兵庫県尼崎市東園田町9丁目41-1

(72)発明者 最上 健二

大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-31-102

(72)発明者 浅田 正博

兵庫県神戸市須磨区横尾8-1-1 45-

102

(74)代理人 弁理士 伊丹 健次

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) 粘度平均分子量が16000~29000のポリカーボネート樹脂、(B) ポリアルキレンテレフタレート樹脂、(C) ゴム質重合体と、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル及びマレイミド系単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む共重合体、(D) 有機リン系難燃剤、及び(E) フッ素系樹脂からなり、(B) に対する (A) の重量比が75/25~90/10である樹脂100重量部に対し、(C) を1~10重量部、(D) を2~10重量部、(E) を0.05~2重量部配合してなる。

【効果】 高度な難燃性を有し、かつ耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、成形体をバランスよく備えている。

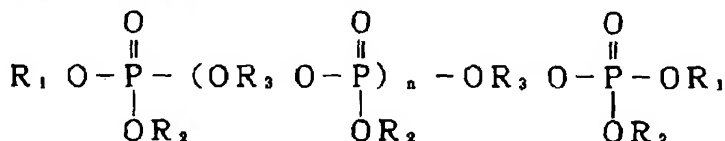
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)からなり、(B)に対する(A)の重量比が75/25~90/10である樹脂100重量部に対し、(C)を1~10重量部、(D)を2~10重量部、(E)を0.05~2重量部配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(A) 粘度平均分子量が16000~29000のポリカーボネート樹脂、

(B) ポリアルキレンテレフタレート樹脂、

(C) ゴム質重合体と、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタ*



(式中、R₁、R₂は1価の芳香族基又は脂肪族基、R₃は2価の芳香族基、nは0~15)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高度な難燃性を有し、かつ耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、成形性の物性バランスが極めて良好な成形品を与える難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 成形品の中でもOA分野に使用される電気・電子部品においては、用途によって難燃性でかつ優れた耐衝撃性や耐熱性などの物性を兼ね備えた樹脂組成物が要求され、例えば、耐衝撃性では40Kg・cm/cm以上のノッチ付きのアイゾット衝撃強度、耐熱性では100℃以上のHDT(熱変形温度)、加えて優れた耐薬品性、成形性などを満足するものが求められている。上記のような樹脂組成物としては、ポリカーボネート系樹脂やABS樹脂などが広く使用されている。近年、特に電気・電子部品の用途においては、火災に対する安全性を確保するため、使用する樹脂に対し、UL-94(米国アンダーライターズラボラトリー規格)V-0に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、このため種々の難燃剤が開発検討されている。

【0003】 このような高度な難燃性を樹脂組成物に付与する場合、一般的に、難燃剤としてハロゲン系化合物が用いられ、必要に応じ三酸化アンチモンなどの難燃助剤が併用されている。しかしながら、難燃剤としてハロゲン系化合物を使用した場合、難燃化の効果は大きいものの、樹脂加工時にハロゲン系化合物の分解によって生成した遊離ハロゲンガスやハロゲン化合物がコンパウンド用押出機のシリンダーや金型表面などを腐食させたり、また電気・電子部品においては金属部品を腐食させ、接点不良や導通不良などのトラブルの原因となった

*クリル酸、メタクリル酸エステル及びマレイミド系単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種を構成成分として含む共重合体、

(D) 有機リン系難燃剤、

(E) フッ素系樹脂。

【請求項2】 ポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)がポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 有機リン系難燃剤(D)が下記一般式で表される縮合リン酸エステルである請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【化1】

りする。さらに、ハロゲン系化合物の中には、分解生成するガスのなかに極めて少量ながら、毒性のあるものが含まれている。このため、ハロゲン系化合物を全く含有しない難燃性樹脂組成物の開発が望まれている。

【0004】 このような難燃剤の1つとしては、水酸化マグネシウムなどの無機系化合物がある。しかしながら、これらの無機系難燃剤は、その難燃化効果が著しく低いため、高度な難燃性を得るためには多量の添加が必要であり、その際に樹脂本来の物性が損なわれるという問題がある。

【0005】 一方、ハロゲンを含まない難燃剤としてリン系化合物の使用が種々検討されている。例えば、米国特許5,122,556号公報には、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂及び特定の縮合リン酸エステルからなる難燃性樹脂組成物が記載されている。しかしながら、該公報に記載の樹脂組成物において、UL-94 V-0という高度な難燃性とノッチ付きアイゾット衝撃強度40Kg・cm/cm以上の高度な耐衝撃性を達成しようとする、HDT(熱変形温度)が100℃以下に低下してしまい、高度な耐熱性をも満足する難燃性樹脂組成物を得ることはできない。

【0006】 一方、特開平5-179123号公報には、ポリカーボネート樹脂とポリカーボネート樹脂以外の樹脂からなる樹脂にリン系化合物、ホウ素化合物、ポリオルガノシロキサン、フッ素樹脂を配合した難燃性樹脂組成物が記載されており、更に該公報の実施例にポリカーボネート樹脂以外の樹脂の1例としてポリエチレンテレフタレート樹脂を使用した樹脂組成物が記載されている。しかしながら、該公報で使用されているホウ素化合物は樹脂組成物の耐衝撃性を低下させたり、またポリオルガノシロキサンは射出成形時における金型汚染の原因となったりするなどの問題点を有する。また、樹脂組成物の難燃化にフッ素系樹脂を使用することは既に公知

である。

【0007】特開平6-192553号公報には、ポリカーボネート樹脂及びABS樹脂などのグラフト共重合体にオリゴマー性リン化合物、ポリアルキレンテレフタレート樹脂及びフッ素系樹脂を添加した耐炎性成形用混和物が開示されている。しかしながら、該公報の実施例でも明らかなように、耐熱性に関してはピカット軟化温度が97~105℃と記載されており、この値はHDT（熱変形温度、ASTM D-648規格、1/4インチ厚み、18.6kg/cm²荷重）においては75~85℃程度に相当し、必ずしも高度な耐熱性を満足するものではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解消し、ポリカーボネート樹脂とポリエチレンテレフタレート樹脂などのポリアルキレンテレフタレート樹脂からなる樹脂組成物の有する高度な耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性および成形性などの物性バランスを維持しつつ、ノンハロゲンでかつ高度な難燃性を有する難燃性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、特定の分子量のポリカーボネート樹脂、共重合体、有機リン系難燃剤、フッ素系樹脂を特定量配合することによって、上記目的を満足する難燃性樹脂組成物が得られることを見だし、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記の成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)からなり、(B)に対する(A)の重量比が75/25~90/10である樹脂100重量部に対し、(C)を1~10重量部、(D)を2~10重量部、(E)を0.05~2重量部配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物を内容とするものである。

(A) 粘度平均分子量が16000~29000のポリカーボネート樹脂、(B)ポリアルキレンテレフタレート樹脂、(C)ゴム質重合体と、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタアクリル酸エステル及びマレイミド系単量体から選ばれる少なくとも1種を構成成分として含む共重合体、(D)有機リン系難燃剤、(E)フッ素系樹脂。

【0010】本発明で使用するポリカーボネート樹脂(A)とは、具体的に1種以上のビスフェノール化合物と、ホスゲンまたはジフェニルカーボネートのような炭酸エステルを反応させて得られるものである。ビスフェノール化合物の具体例としては、ハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシフェニル、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ス

ルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいビスフェノール化合物は、広く市販されている2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、16000~29000であることが必要で、特に19000~25000であることが好ましい。粘度平均分子量が16000未満であると得られた成形品の耐衝撃性が低下し、また29000を超えると樹脂加工時の成形性が低下する。

【0011】本発明で使用するポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)とは、テレフタル酸またはエステル形成能を有するその誘導体と炭素数2~10のグリコールまたはエステル形成能を有するその誘導体を反応させて得られるものである。上記グリコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。更に、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリヘキサメチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中でも、得られる成形品の耐熱性、耐薬品性の低下が少ないなどの理由から、特にポリエチレンテレフタレート樹脂が好ましい。ポリアルキレンテレフタレート樹脂の固有粘度は、フェノール対テトラクロロエタンが重量比で1対1である混合溶媒中、25℃測定したとき0.4~1.2dl/gであることが好ましく、特に0.6~1.0dl/gであることが好ましい。固有粘度が0.4dl/g未満では得られた成形品の耐衝撃性が低下し、1.2dl/gを超えると樹脂加工時の成形性が低下する傾向があるので好ましくない。これらのポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)の製造方法に関しては特に制限はなく、熔融重合、固相重合などの通常公知の方法が用いられる。

【0012】上記ポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)に対するポリカーボネート樹脂(A)の重量比は75/25~90/10であることが好ましく、特に80/20~90/10であることが好ましい。(B)に対する(A)の重量比が75/25未満であると得られた成形品の難燃性、耐衝撃性、耐熱性が低下し、90/10を超えると得られた成形品の耐薬品性、樹脂加工時の成形性が低下する。

【0013】本発明で使用する共重合体(C)におけるゴム質重合体としては、具体的にポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンのランダムおよびブロック共重合体、該ブロック共重合体の水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、イソプレン-ブ

5

タジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレンのランダム及びブロック共重合体、エチレン-ブテンのランダム及びブロック共重合体、エチレンと α -オレフィン共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル、エチレン-アクリル酸ブチルなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、例えばアクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体などのアクリル系弾性重合体、エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキサジエン共重合体などのエチレンとプロピレンと非共役ジエンとの共重合体、ブチレン-イソブレン共重合体などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいゴム質重合体は、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリル酸共重合体、ブタジエン-アクリル酸メチル共重合体、ブタジエン-メタクリル酸共重合体、ブタジエン-メタアクリル酸メチル共重合体又はそれらの2種以上の混合物である。

【0014】共重合体(C)における芳香族ビニル単量体としては、具体的にスチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレンなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましい芳香族ビニル単量体は、スチレン、 α -メチルスチレン又はそれらの混合物である。

【0015】共重合体(C)におけるシアン化ビニル単量体としては、具体的にアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0016】共重合体(C)におけるアクリル酸エステルとしては、具体的にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいアクリル酸エステルはアクリル酸メチルである。

【0017】共重合体(C)におけるメタクリル酸エステルとしては、具体的にメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいメタアクリル酸エステルはメタクリル酸メチルである。

【0018】共重合体(C)における、マレイミド系単量体としては、具体的にマレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。特に本発明にとって好ましいマレイミド単量体はマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド

6

又はそれらの2種以上の混合物である。

【0019】共重合体(C)におけるゴム質重合体および各単量体の組成比は特に制限はなく、用途に応じて適宜各成分が配合される。このような共重合体(C)としては、ゴム質重合体の存在下にその他の成分がグラフト共重合したグラフト共重合体などが好ましく、特に、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体)、MBS樹脂(メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体)、MB樹脂(メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体)が好ましい。共重合体(C)の製造方法に関しては特に制限がなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合などの通常公知の方法が用いられる。また、別々に共重合した樹脂をブレンドすることによって共重合体(C)を得ることも可能である。

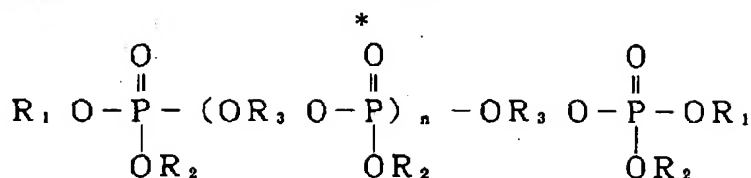
【0020】本発明で使用する共重合体(C)の添加量は、ポリカーボネート樹脂(A)とポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)からなる樹脂100重量部に対し1~10重量部であり、特に3~7重量部であることが好ましい。共重合体(C)の添加量が1重量部未満であると得られた成形品の耐衝撃性が低下し、10重量部を超えると得られた成形品の耐熱性、難燃性が低下する。

【0021】本発明で使用する有機リン系難燃剤(D)としては、具体的にホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシド、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト、ホスフィンなどが挙げられ、さらに具体的にトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、フェニルフェニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、ジブチルハイドロジエンホスファイト、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどの化合物が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0022】特に下記一般式

【0023】

*【化2】

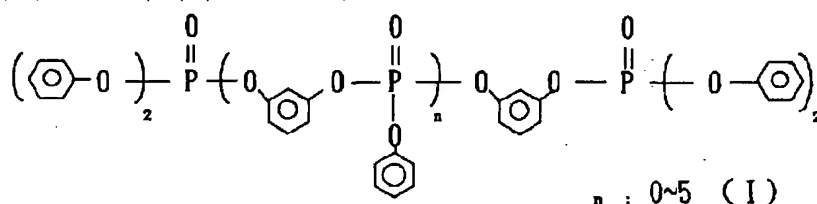


【0024】(式中、 R_1 、 R_2 は1価の芳香族または脂肪族基、 R_3 は2価の芳香族基、 n は0~15)で表される縮合リン酸エステルが、射出成形時の金型汚染性が低い点で好ましい。これら縮合リン酸エステルの具体例としては、下記に示すレゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート(I)、レゾルシノールビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート(II)、ビスフェノ-※

※ルAビス(ジクレジル)ホスフェート(III)、ハイドロキノンビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート(IV)およびこれらの縮合物などが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

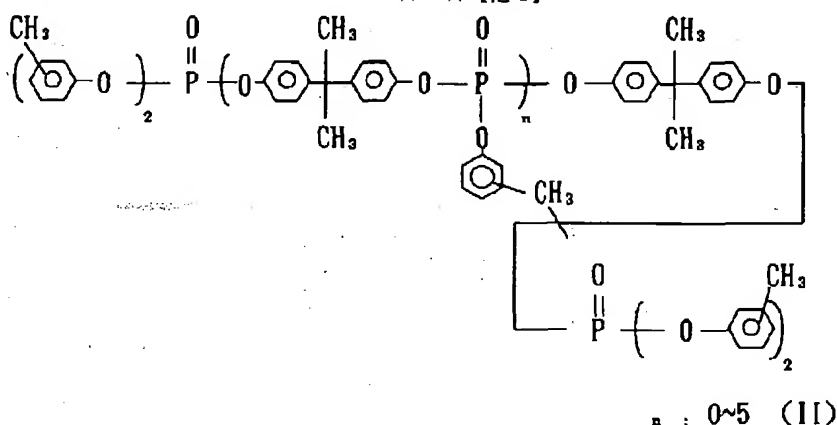
【0025】

【化3】



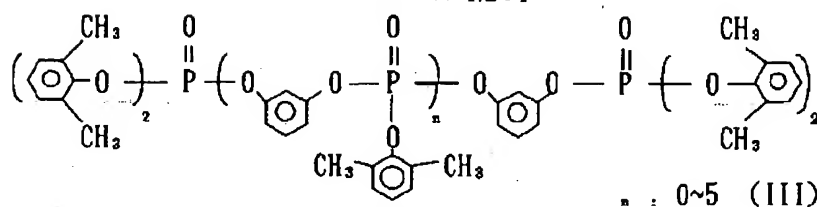
【0026】

★ ★【化4】



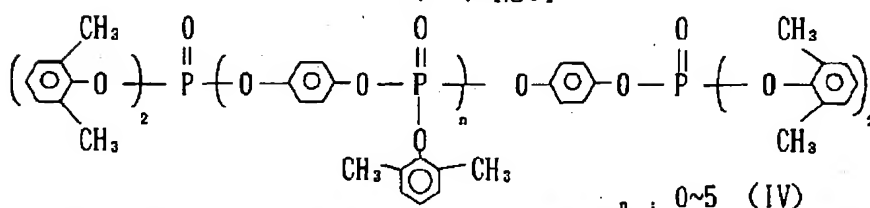
【0027】

★ ★【化5】



【0028】

◆ ◆【化6】



【0029】上記有機リン系難燃剤(D)の添加量は、ポリカーボネート樹脂(A)とポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)からなる樹脂100重量部に対し2~

10重量部であり、特に3~6重量部であることが好ましい。有機リン系難燃剤の添加量が2重量部未満であると得られた成形品の難燃性、樹脂加工時の成形性が低下

し、10重量部を超えると得られた成形品の耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性が低下する。

【0030】本発明で使用するフッ素系樹脂(E)とは、樹脂中にフッ素原子を有する樹脂である。具体的にはポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体などを挙げることができ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。また、得られた成形品の難燃性などの物性を損なわない程度に必要な応じ、上記フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用し重合して得られた共重合体を用いてもよい。フッ素系樹脂の分子量は、耐衝撃性と燃焼時の耐ドリッピング性の点から100万~2000万であることが好ましく、特に200万~1000万であることが好ましい。これらフッ素系樹脂の製造方法に関しては、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合などの通常公知の方法により得ることができるが、燃焼時の耐ドリッピング性の観点から乳化重合で製造されたフッ素系樹脂が好ましい。

【0031】上記フッ素系樹脂(E)の添加量は、ポリカーボネート樹脂(A)とポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)からなる樹脂100重量部にに対し0.05~2重量部であり、特に0.2~1重量部が好ましい。フッ素系樹脂の添加量が0.05重量未満であると得られた成形品の難燃性が低下し、2重量部を超えると得られた成形品の耐衝撃性や樹脂加工時の成形性が低下する。

【0032】本発明の難燃性組成物には、必要に応じてさらに他の難燃剤、難燃助剤、強化剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、結晶核剤、帯電防止剤、充填材、潤滑剤、可塑剤、他のポリマーなどの各種無機系ないし有機系化合物の1種又は2種以上を本発明の目的を損なわない程度で配合することができる。本発明の難燃性樹脂組成物は種々の方法で製造することができ、その方法には、特に限定はないが、ポリカーボネート樹脂(A)及びポリアルキレンテレフタレート樹脂(B)のペレットやパウダーなどに残りの成分(C)、(D)、(E)、及び必要に応じ各種添加剤を添加し、2軸押出機で熔融混練する方法などにより製造できる。また、配合剤が液体である場合は、液体供給ポンプなどを用い2軸押出機に途中添加して製造することができる。本発明の難燃性組成物は各種の成形法により種々の形態、例えば各種成形品、シート、ボトル、パイプなどに成形することができる。しかも高度な難燃性を有し、かつ耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、成形性との物性バランスが極めて良好なため、家電、OA機器部品などの射出成形品などに好適に使用される。

【0033】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説

明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】実施例1

粘度平均分子量が22000で充分に乾燥したビスフェノールAのポリカーボネート樹脂(以下PCという)82.5重量部と固有粘度(フェノール対テトラクロロエタンが重量比で1対1である混合溶媒中、25℃で測定;以下同じ)が0.65dl/gで充分に乾燥したポリエチレンテレフタレート樹脂(以下PETという)17.5重量部に、MB樹脂(メタクリル酸メチル30重量%とブタジエン70重量%の共重合体)5重量部、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート(旭電化製アデカスタブPFR)4.5重量部、乳化重合によって得たポリテトラフルオロエチレン(分子量500万)0.8重量部、安定剤[ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト]0.5重量部、酸化防止剤(テトラキス・メチレン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメート・メタン)0.2重量部をベント式40mmφ押出機でシリンダー温度250~270℃にて熔融混練し、ペレット化した。得られた樹脂組成物について、下記の方法で難燃性、耐衝撃性、耐熱性、成形性、耐薬品性、金型汚染性を測定又は評価した。結果を表1に示す。

【0035】難燃性:ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機(型締め圧35トン)を用い、シリンダー温度260℃、金型温度70℃にて試験片を作成し、得られた試験片について、UL-94V規格にしたがって厚さ1/16インチの難燃性を測定した。

【0036】耐衝撃性:ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機(型締め圧75トン)を用い、シリンダー温度260℃、金型温度70℃にて試験片を作成し、得られた試験片について、ASTM D-256にしたがって厚さ1/8インチ ノッチ付きのアイゾッド衝撃強度を測定した。

【0037】耐熱性:ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機(型締め圧75トン)を用い、シリンダー温度260℃、金型温度70℃にて試験片を作成し、得られた試験片について、ASTM D-648にしたがって厚さ1/4インチHDT(熱変形温度、荷重18.6kg/cm²)を測定した。

【0038】成形性:ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機(型締め圧150トン)及びゲート4mm×4mm、幅10mm、厚さ3mmのうず巻き状の金型を用い、射出圧力100kg/cm²、シリンダー温度270℃、金型温度70℃にて成形を行い、その流動長を測定した。

【0039】耐薬品性:ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機(型締め圧75トン)を用い、シリンダー温度260℃、金型温度70℃にて試験片を作成し、得られた試験片について、0.5%曲げ歪みを加え

てサラダ油を塗布し、24時間後のクラック発生の有無を調べ、下記基準で評価した。

○：クラック発生無し。

×：クラック発生有り。

【0040】金型汚染性：ペレットを120℃にて5時間乾燥後、射出成形機（型締め圧150トン）及び150mm×150mm、厚さ3mmの金型を用い、射出圧力100kg/cm²、シリンダー温度260℃、金型温度70℃にて成形を行い、50ショット成形後の金型表面の汚染の程度を目視により下記基準で評価した。

○：付着物が認められない。

△：付着物がわずかに認められる。

×：付着物が認められる。

【0041】実施例2

実施例1において、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートの使用量を4.5重量部から6.0重量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0042】実施例3

実施例1において、粘度平均分子量が22000のPCに代えて粘度平均分子量が25000のPCを使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0043】実施例4

実施例1において、PCの使用量を82.5重量部から88.0重量部に、PETの使用量を17.5重量部から12.0重量部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0044】実施例5

実施例4において、粘度平均分子量が22000のPCに代えて粘度平均分子量が25000のPCを使用した以外は実施例4と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0045】実施例6

実施例1において、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートに代えてビスフェノールAビス（ジクレジル）ホスフェート（アクゾカシマ製ホスフレックス580）5.3重量部を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0046】実施例7

実施例1において、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートに代えてゾルシノールビス（ジー2、6-キシリル）ホスフェート5.8重量部を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0047】実施例8

実施例1において、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートに代えてハイドロキノンビス（ジー2、6-キシリル）ホスフェート5.3重量部を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0048】実施例9

実施例1において、MB樹脂に代えてMBS樹脂（メタクリル酸メチル8重量%とブタジエン70重量%とスチレン22重量%の共重合体）を使用し、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートに代えてクレジルジフェニルホスフェート5.2重量部を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0049】実施例10

実施例1において、MB樹脂の使用量を5.0重量部から3.0重量部に、ポリテトラフルオロエチレンの使用量を0.8重量部から0.5重量部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0050】比較例1

実施例1において、粘度平均分子量が22000のPCに代えて粘度平均分子量が15000のPCを使用する以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0051】比較例2

実施例1において、粘度平均分子量が22000のPCに代えて粘度平均分子量が30000のPCを使用する以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0052】比較例3

実施例1において、PCの使用量を82.5重量部から70.0重量部に、PETの使用量を17.5重量部から30.0重量部にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0053】比較例4

実施例1において、PETを使用せずに、PCの使用量を82.5重量部から100重量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0054】比較例5

実施例1において、MB樹脂を使用しない以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0055】比較例6

実施例1において、MB樹脂の使用量を5.0重量部から15.0重量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0056】比較例7

実施例1において、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートの使用量を4.5重量部から1.0重量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0057】比較例8

実施例1において、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェートの使用量を4.5重量部から15.0重量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0058】比較例9

実施例1において、ポリテトラフルオロエチレンを使用

しない以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0059】比較例10

実施例1において、ポリテトラフルオロエチレンの使用量を0.8重量部から3.0重量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0060】比較例11

実施例3において、MB樹脂を使用せずに、PCの使用量を82.5重量部から50.0重量部に、PETの使用量を17.5重量部から50.0重量部に、ポリテトラフルオロエチレンの使用量を0.8重量部から0.2重量部に変更し、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェートの代わりにクレジルジフェニルホスフェート10重量部を用い、さらにホウ酸亜鉛を10重量部使用する以外は実施例3と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0061】比較例12

比較例11において、ポリテトラフルオロエチレンを使用せずに、ホウ酸亜鉛の使用量を10重量部から5重量部に変更し、さらにポリジメチルシロキサン(東芝シリコーン社製TSF451-1000)1.0重量部を使用する以外は比較例11と同様にして実施した。結果を表2に示す。

*表2に示す。

【0062】比較例13

実施例3において、MB樹脂の代わりにABS樹脂(メタアクリル酸メチル8重量%とブタジエン70重量%とアクリロニトリル22重量%の共重合体6.0重量部を使用し、PCの使用量を82.5重量部から94重量部に、PETの使用量を17.5重量部から6.0重量部に、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェートの使用量を4.5重量部から15.0重量部に、ポリテトラフルオロエチレンの使用量を0.8重量部から4.0重量部にそれぞれ変更した以外は実施例3と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0063】比較例14

比較例13において、PET樹脂及びポリテトラフルオロエチレンを使用せずに、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェートの代わりにハイドロキノンビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート18.0重量部を使用し、PCの使用量を94.0重量部から100重量部に変更した以外は比較例13と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0064】

【表1】

			実 施 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配 合 処 方	A:PC樹脂	分子量:22000	82.5	82.5		88.0		82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
		分子量:25000			82.5		88.0					
	B:PET樹脂		17.5	17.5	17.5	12.0	12.0	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
	C:共重合体	*1 (1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		3.0
		(2)									5.0	
	D:有機珪系難燃剤	*2 (1)	4.5	6.0	4.5	4.5	4.5					4.5
		(2)						5.3				
		(3)							5.8			
		(4)								5.3		
		(5)									5.2	
物 性 値	E:ポリテトラフルオロエチレン		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5
	安定剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	アイソフ衝撃強度 (kg・cm/cm)		47	40	48	60	65	43	42	45	40	40
	UL94V燃焼試験		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	HDT (°C)		102	100	103	105	105	102	102	103	101	104
	流動長 (mm)		750	850	700	650	600	740	730	700	820	720
	耐薬品性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	金型汚染性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	○

*1 (1): MB樹脂(メタアクリル酸メチル-ブタジエン共重合体)

(2): MBS樹脂(メタアクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体)

*2 (1): レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート

(2): ビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート

(3): レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート

(4): ハイドロキノンビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート

(5): クレジルジフェニルホスフェート

配 合 処 方		比 較 例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A: PC樹脂	分子量: 15000	82.5													
	分子量: 22000			70.0	100.0	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	50.0	50.0	94.0	100.0
	分子量: 25000														
	分子量: 30000		82.5												
B: PET 樹脂		17.5	17.5	30.0		17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	50.0	50.0	6.0	
C: 共重合体		5.0	5.0	5.0	5.0		15.0	5.0	5.0	5.0	5.0			6.0	6.0
D: 有機系難燃剤		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	1.0	15.0	4.5	4.5			15.0	18.0
E: 有機系難燃剤												10.0	10.0		
F: 有機系難燃剤												10.0	5.0		
G: 有機系難燃剤													1.0		
H: 有機系難燃剤		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	3.0	0.2	4.0	
I: 安定剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
J: 酸化防止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
K: 炎色試験		20	50	10	77	7	70	70	6	48	10	6	10	50	55
L: UL 94 V 燃焼試験		V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
M: HDT (°C)		101	102	95	110	115	90	120	92	103	102	100	93	80	89
N: 流動長 (mm)		900	390	800	230	600	800	600	950	780	480	850	900	400	940
O: 耐薬品性		○	○	○	×	○	×	○	×	○	○	○	○	×	×
P: 金型汚染性		○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	×

- *1 (1): MB樹脂 (メタアクリル酸メチル-ブタジエン共重合体)
 (2): ABS樹脂 (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)
 *2 (1): レゾルシンノールビス (ジフェニル) ホスフェート
 (2): ハイドロキノニンビス (ジ-2, 6-キシルル) ホスフェート
 (3): クレジルジフェニルホスフェート

【0066】

【発明の効果】本発明の難燃性組成物は、高度な難燃性を有し、かつ耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、成形性との

物性バランスが極めて良好であるため、家電、OA機器部品などの射出成形品などに有用である。